

CINNAMIC ACID
CHEMISTRY, ORGANIC

KK
FF 51/0
1101
P

SKRIPSI

LISTARINI KURNIAWATY

PENGARUH LAMA REAKSI TERHADAP SINTESIS OKTIL *p*-METOKSISINAMAT DARI REAKSI ANTARA *p*-METOKSISINAMOIL KLORIDA DENGAN *n*-OKTANOL



MILIK
PERPUSTAKAAN
UNIVERSITAS AIRLANGGA
SURABAYA

**FAKULTAS FARMASI
UNIVERSITAS AIRLANGGA
BAGIAN KIMIA FARMASI
SURABAYA
2003**

Lembar Pengesahan

PENGARUH LAMA REAKSI TERHADAP SINTESIS OKTIL *p*-METOKSISINAMAT DARI REAKSI ANTARA *p*-METOKSISINAMOIL KLORIDA DENGAN *n*-OKTANOL

SKRIPSI

Dibuat Untuk Memenuhi Syarat
Mencapai Gelar Sarjana Farmasi Pada
Fakultas Farmasi Universitas Airlangga

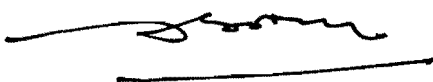
2003

Oleh :

LISTARINI KURNIAWATY
NIM : 059912134

Skripsi ini telah disetujui
tanggal 4 September 2003 oleh :

Pembimbing Utama



Dr. H. Hadi Siswono
NIP. : 130531784

Pembimbing Serta



Dr. Hadi Poerwono, MSc
NIP. : 131831452

RINGKASAN

**PENGARUH LAMA REAKSI TERHADAP SINTESIS OKTIL
p-METOKSISINAMAT DARI REAKSI ANTARA
p-METOKSISINAMOIL KLORIDA DENGAN *n*-OKTANOL**

LISTARINI KURNIAWATY

Beberapa senyawa ester *p*-metoksisinamat bermanfaat sebagai sediaan tabir surya. Salah satu senyawa itu oktil *p*-metoksisinamat. Oktil *p*-metoksisinamat ini memiliki aktivitas sebagai sediaan tabir surya yang lebih menguntungkan daripada senyawa asamnya, karena senyawa asam ini memiliki sifat yang mudah larut dalam air sehingga kurang efektif bila digunakan sebagai sediaan tabir surya. Untuk itu pada penelitian ini akan dilakukan sintesis oktil *p*-metoksisinamat dengan menggunakan material awal asam *p*-metoksisinamat.

Ada empat macam reaksi pembentukan ester yaitu reaksi langsung antara asam karboksilat dengan alkohol, reaksi antara klorida asam dengan alkohol, reaksi antara anhidrida asam dengan alkohol dan transesterifikasi.

Berdasarkan pada penelitian terdahulu sintesis senyawa oktil *p*-metoksisinamat ini sudah pernah dilakukan dengan menggunakan asam karboksilat direaksikan langsung dengan alkohol. Persentase hasil dari metode ini adalah 53,4%. Pada metode ini reaksi bersifat reversibel dan berjalan lambat karena *n*-oktanol merupakan suatu molekul besar. Disamping itu *n*-oktanol juga bukan merupakan senyawa yang reaktif karena OH bukan merupakan gugus pergi yang baik sehingga terjadinya tumbukan reaksi dengan *p*-metoksisinamoil klorida akan lebih sulit.

Sintesis oktil *p*-metoksisinamat juga sudah pernah dilaporkan dengan menggunakan metode transesterifikasi. Persentase hasil dari metode ini adalah 87,4%. Pada transesterifikasi reaksinya juga bersifat reversibel sehingga perlu penambahan *n*-oktanol berlebih untuk mendorong reaksi agar berjalan ke kanan. Akibatnya pada proses pemurnian oktil *p*-metoksisinamat akan mengalami kesulitan karena *n*-oktanol memiliki selisih titik didih yang sangat kecil dengan oktil *p*-metoksisinamat.

Untuk itu reaksi sintesis pada penelitian ini dilakukan dengan menggunakan metode yang kedua yaitu reaksi antara klorida asam dengan alkohol. Selain belum pernah dilakukan, reaksi ini bersifat irreversibel sehingga tidak perlu penambahan *n*-oktanol berlebih.

Sintesis oktil *p*-metoksisinamat melalui reaksi antara klorida asam dengan alkohol terdiri dari dua tahap. Tahap pertama mereaksikan asam *p*-metoksisinamat dengan SOCl₂. Reaksi ini dilakukan dengan tiga lama reaksi yang berbeda yaitu 3 jam, 5 jam dan 7 jam. Perbedaan lama reaksi ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh antara lama reaksi dengan persentase hasil sintesis oktil *p*-

metoksisinamat yang akan diperoleh. Tahap kedua adalah mereaksikan *p*-metoksisinamoil yang telah terbentuk dengan *n*-oktanol. Reaksi yang kedua ini dilakukan dengan pemanasan selama 5 jam.

Untuk mengatasi kelebihan *n*-oktanol yang sulit dihilangkan dapat dilakukan dengan melebihi mol zat pembentuk *p*-metoksisinamoil klorida yaitu asam *p*-metoksisinamat dan SOCl_2 masing-masing dilebihkan sebanyak 1,2 kali. Dengan demikian diharapkan *n*-oktanol bisa seluruhnya bereaksi dengan *p*-metoksisinamoil klorida. Untuk menghilangkan kelebihan *p*-metoksisinamoil klorida bisa ditambahkan larutan $2 \times 10 \text{ ml Na}_2\text{CO}_3$ 10% kemudian dikeringkan dengan MgSO_4 anhidrat, baru sesudah itu dilakukan proses pemurnian.

Proses pemurnian dilakukan dengan kromatografi kolom yang hasilnya kemudian di-KLT dengan berbagai fase gerak dan didapatkan hasil sintesis murni secara kromatografi.

Uji kemurnian senyawa hasil reaksi juga dilakukan dengan menggunakan titik lebur. Uji titik lebur dilakukan pada ruangan dengan suhu 22°C . Titik lebur senyawa hasil sintesis didapatkan harga sebesar $28,3^\circ\text{C}$. Sedangkan pada penelitian terdahulu terhadap oktil *p*-metoksisinamat memberikan titik lebur sebesar $28,5^\circ\text{C}$.

Selain KLT dan titik lebur uji kemurnian dapat dilakukan dengan indeks bias menggunakan alat refraktrometer Abbe karena pada suhu kamar senyawa hasil sintesis berbentuk cairan kuning kecoklatan. Setelah dikonversikan pada suhu 20°C didapatkan nilai indeks bias senyawa hasil sintesis sebesar 1,5407; 1,5459 dan 1,5451 masing-masing untuk lama reaksi antara asam *p*-metoksisinamat dengan SOCl_2 3 jam, 5 jam dan 7 jam.

Identifikasi senyawa hasil sintesis secara spektroskopi dilakukan dengan identifikasi spektrofotometri ultraviolet, spektrofotometri inframerah dan *Gas Chromatography - Mass Selective Detector* (GC-MSD). Dari data spektroskopi ultraviolet didapatkan data senyawa ini memiliki panjang gelombang maksimum 310 nm dan 228 nm. Pada penelitian terdahulu didapatkan panjang gelombang maksimum senyawa oktil *p*-metoksisinamat 309,2 nm dan 225,4 nm.

Identifikasi infra merah didapatkan data bilangan gelombang pada $1712,94 \text{ cm}^{-1}$ untuk gugus $\text{C}=\text{O}$ ester, $1170,90 \text{ cm}^{-1}$ untuk $\text{C}-\text{O}$ ester dan $1253,84 \text{ cm}^{-1}$ untuk eter terikat aromatis. Dari gambar spektrum senyawa hasil sintesis dan asam *p*-metoksisinamat diketahui bahwa gugus $\text{C}-\text{H}$ alifatis pada bilangan gelombang $3000-2840 \text{ cm}^{-1}$ telah mengalami perubahan ini menunjukkan telah terjadi penambahan gugus oktil dari *n*-oktanol. Sedang gugus OH^- pada *n*-oktanol yang berada pada bilangan gelombang $3325,58 \text{ cm}^{-1}$ pada senyawa hasil sintesis sudah tidak terlihat lagi. Ini menunjukkan bahwa senyawa hasil sintesis sudah tidak mengandung *n*-oktanol.

Identifikasi secara GC-MSD menunjukkan bahwa senyawa hasil sintesis yang berada pada waktuambat 22,41 menghasilkan fragmen terbesar dengan harga m/z 178 yang merupakan fragmen dari ion molekul induk (M^+) yang kehilangan gugus $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}_6\text{H}_5^+$ yang identik dengan asam *p*-metoksisinamat yang juga memiliki rumus molekul 178. Sedangkan fragmen dari senyawa hasil sintesis memiliki harga m/z 290 yang sesuai dengan massa molekul teoritis dari oktil *p*-metoksisinamat. Dari GC-MSD ini bisa diketahui alur fragmentasi senyawa oktil *p*-metoksisinamat menjadi senyawa-senyawa yang lebih kecil.

Dari GC bisa dibandingkan gambar kromatogram ion semesta senyawa hasil sintesis dengan senyawa oktil *p*-metoksisinamat yang telah diberi pembanding *n*-oktanol. Diketahui bahwa *n*-oktanol yang keluar pada waktu tambat 7,33 menit pada kromatogram ion semesta senyawa hasil sintesis sudah tidak keluar lagi. Hal ini menunjukkan bahwa senyawa hasil sintesis telah murni.

Berdasarkan hasil uji kemurnian dan uji identifikasi menunjukkan bahwa senyawa hasil sintesis adalah oktil *p*-metoksisinamat.

Hasil sintesis berbentuk padat putih kekuningan pada suhu di bawah 28°C dengan bau harum sebanyak 45,9 %, 55,4 % dan 56,5 % berturut-turut untuk lama reaksi asam *p*-metoksisinamat dengan SOCl₂ 3 jam, 5 jam dan 7 jam. Dari sini dapat diketahui bahwa semakin lama waktu reaksi maka persentase hasil yang didapat juga semakin besar. Hal ini menunjukkan adanya pengaruh lama waktu reaksi antara asam *p*-metoksisinamat dengan SOCl₂ terhadap persentase hasil yang diperoleh.

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan diketahui bahwa hasil sintesis dengan lama reaksi pada tahap pertama 5 jam dan 7 jam memberikan persentase hasil yang tidak berbeda makna. Untuk itu sintesis oktil *p*-metoksisinamat menggunakan reaksi antara *p*-metoksisinamoil klorida dan *n*-oktanol cukup dilakukan dengan lama reaksi pada tahap pertama 5 jam.

Hasil yang diperoleh pada reaksi antara *p*-metoksisinamoil klorida dengan *n*-oktanol ini jauh lebih kecil bila dibandingkan dengan metode transesterifikasi. Padahal reaksi pada klorida asam dengan alkohol ini bersifat irreversibel jadi seharusnya persentase yang didapat lebih besar dari metode transesterifikasi. Hal ini disebabkan karena *p*-metoksisinamoil klorida merupakan senyawa yang sangat reaktif yang mudah sekali berikatan dengan H₂O dari udara atau terurai menjadi asam *p*-metoksisinamat lagi sehingga mempengaruhi hasil dari oktil *p*-metoksisinamat. Untuk itu *p*-metoksisinamoil klorida hasil reaksi hendaknya langsung direaksikan dengan *n*-oktanol untuk mencegah terurainya *p*-metoksisinamoil klorida membentuk asam *p*-metoksisinamat lagi.

ABSTRACT

Synthesis of octyl *p*-methoxycinnamate by using *p*-methoxycinnamic acid as starting material has been done by reaction of *p*-methoxycinnamoyl chloride and *n*-octanol. This reaction consist of two steps. At first *p*-methoxycinnamic acid reacted with SOCl_2 for 3, 5 and 7 hours to give *p*-methoxycinnamoyl chloride. And then *p*-methoxycinnamoyl chloride reacted with *n*-octanol for 5 hours to give a yellowish solid at 28°C with spesific odor.

The identification of the resulted compound was done by TLC test, melting point test, refractive index, UV-Vis spectrophotometry, FT/IR spectrophotometry and Gas Chromatography - Mass Selective Detector (GC-MSD). Identification showed that the resulted compound was octyl *p*-methoxycinnamate. This method gave 45.9 %, 55.4 % and 56.5 % yields respectively for 3, 5 and 7 hours time reaction of *p*-methoxycinnamic acid and SOCl_2 .

Keywords : *p*-methoxycinnamic acid, *p*-methoxycinnamoyl chloride, *n*-octanol, octyl *p*-methoxycinnamate and identification